



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07078608 A**(43) Date of publication of application: **20.03.95**

(51) Int. Cl.

**H01M 2/16**  
**H01M 10/30**(21) Application number: **05221924**(22) Date of filing: **07.09.93**(71) Applicant: **TEIJIN LTD**(72) Inventor: **KAWADA ISAO**  
**ONUMA NORIYUKI**  
**YAMAMOTO SHIRO****(54) BATTERY SEPARATOR AND MANUFACTURE THEREOF****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To provide a battery separator suitable for an alkaline battery such as nickel cadmium battery, satisfying thickness, gas permeability, and strength, and having high heat-oxidation resistance.

**CONSTITUTION:** A middle layer made of a mixture of

m-aramid fibril and m-aramid short fiber is interposed between surface layers made of m-aramid long fiber nonwoven sheet, and they are united by heat-compression to form a lamination whose thickness is 0.1-0.3mm, gas permeability is 10ml/cm<sup>2</sup>.sec or more, then the lamination obtained is used as a separator.

**COPYRIGHT: (C)1995,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-78608

(43) 公開日 平成7年(1995)3月20日

| (51) Int.Cl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| H 0 1 M 2/16              | P    |        |     |        |
|                           | L    |        |     |        |
| 10/30                     | Z    |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

|           |                |          |  |
|-----------|----------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平5-221924    | (71) 出願人 | 000003001<br>帝人株式会社<br>大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 |
| (22) 出願日  | 平成5年(1993)9月7日 | (72) 発明者 | 河田 功<br>山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内     |
|           |                | (72) 発明者 | 大沼 紀幸<br>山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内    |
|           |                | (72) 発明者 | 山本 至郎<br>山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内    |
|           |                | (74) 代理人 | 弁理士 前田 純博                                  |

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ニッケル・カドミウム電池等のアルカリ電池用として好適な、厚み、通気性、強度がともに満足する範囲内にある耐熱酸化性にすぐれた電池用セパレータを提供する。

【構成】 m-アラミド長繊維不織シートからなる表層部 (A) の間にm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物からなる中間層部 (B) を挟み込むように積層し、熱圧加工により一体化した、厚さ0.1~0.3mm、通気度が $10\text{ ml/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上である積層構造体により構成された電池用セパレータ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 m-アラミド長繊維不織シートからなる表層部（A）とm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物からなる中間層部（B）とが、表層部（A）の間に中間層部（B）が存在するよう積層一体化された積層構造体からなり、かつ、その厚みが0.1～0.3mmであることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項2】 フラジール型通気度試験機で測定される通気度が $10\text{ ml/cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上であることを特徴とする請求項1に記載の電池用セパレータ。

【請求項3】 中間層部（B）を構成する混合物におけるm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との配合比が $5/95 \sim 40/60$ （重量比）であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の電池用セパレータ。

【請求項4】 m-アラミド長繊維不織シートの上に、m-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維とを含むスラリーを供給してm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物からなる層を形成せしめ、更にその上にm-アラミド長繊維不織シートを積層し、乾燥した後、熱圧加工することにより各層を一体化させて、通気度が $10\text{ ml/cm}^2 \cdot \text{sec}$ より大きく、かつ厚みが0.1～0.3mmの積層構造体を得ることを特徴とする電池用セパレータの製造方法。

【請求項5】 m-アラミド長繊維不織シート上に形成させる混合物層におけるm-アラミドフィブリッドの坪量を $1.0 \sim 5.0\text{ g/m}^2$ 、m-アラミド短繊維の坪量を $5.0 \sim 30\text{ g/m}^2$ とすることを特徴とする請求項4に記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項6】 m-アラミド長繊維不織シート上に湿式抄造法によってm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物よりなる紙状シート層を形成させることを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の電池用セパレータの製造方法。

【請求項7】 熱圧加工を、温度 $200 \sim 320^\circ\text{C}$ 、線圧 $50 \sim 400\text{ kg/cm}$ で行うことを特徴とする請求項4、請求項5又は請求項6に記載の電池用セパレータの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、新規な電池用セパレータ及びその製造方法に関するものである。更に詳細には、通気性、耐熱酸化性が良好で、機械的特性にも優れており、アルカリ電池、特に高速充電式ニッケル・カドミウム電池用として好適な、新規な電池用セパレータ及びそれを製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、電池用セパレータとしては、多孔質のシートであること、電解液に侵されないこと、ガ

スやイオンが透過しやすいこと、そして密閉型電池の場合には、電解液を吸収、保持する能力が高いこと等が求められる。また、電池の製造上、セパレータは厚さが均一でかつ出来るだけ薄いことが要求される。さらに、セパレータの加工性の観点から、十分な強度、強力等の機械的特性を有することが望まれる。

【0003】 このため、近年は、電池用セパレータとして、通気性、含浸性に富み、かつ必要な力学的特性を得られる合成繊維の乾式不織布が用いられている（例えば、特開昭52-3120号公報、特開昭63-108664号公報、特開昭63-108665号公報、特開平4-56062号公報参照）。しかし、このような乾式不織布は、厚さを均一にするのが難しく、特に厚さを均一に薄くするのが非常に困難である。また、乾式不織布は含浸性に富むが、必ずしも保液性が十分とは言い難い。

【0004】 また、現在、主として用いられている電池用セパレータはナイロン6などの脂肪族ポリアミドやポリプロピレンなどのポリオレフィンからなる乾式不織布であるが、これらは耐熱酸化性に乏しく、そのため急速充電に際し、局部的に高温になると酸化分解が生じ、その結果、いわゆるデンドライドによる短絡が生じ、電池の寿命特性が劣化するという問題がある。

【0005】 本発明者らは、従来の電池用セパレータにみられる、このような問題を解決する手段として、先に、m-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維とを混合抄造した紙状シートからなる厚み0.01～0.1mmの薄い電池用セパレータを提案した。

【0006】 このセパレータは、従来の乾式不織布のような欠点がなく、保液性に優れかつ耐熱酸化性も良好であるが、厚みを大きくし強度を増大しようとする通気性が低下するため、厚み、通気性及び強度（強力）を同時に満足できるものは得られず、その用途がイオン二次電池等に限定されているのが実情である。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 アルカリ電池、特にニッケル・カドミウム電池用セパレータに要求される機能としては、正極、負極の電氣的に隔離できる十分な厚み、過充電時に正極から発生する酸素ガスが通過するのに必要な通気性、そして良好な耐熱酸化性等があげられる。また、電池組立工程に耐え得る強度や強力等の機械的特性も必要とされる。特に、急速充電を考慮すると、セパレータの耐熱酸化性が今まで以上に要求される。

【0008】 本発明は、厚み、通気性及び強度等を同時に満足し、しかも、耐熱酸化性、保液性、含浸性等にも優れた、アルカリ電池用として好適な新規な電池用セパレータを提供しようとするものである。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上述の課題を解決すべく鋭意研究の結果、m-アラミドのフィブ

リッドとm-アラミドの短繊維とを混合抄造した紙状シートを、同じくm-アラミドからなる長繊維不織シート間に挟んで積層し、これを熱圧加工することによって、十分な厚みを有し、かつ耐熱酸化性、通気性、機械的特性に優れた電池用セパレータを構成し得ることを見だし、本発明に到達した。

【0010】すなわち、本発明は、m-アラミド長繊維不織シートからなる表層部(A)とm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物からなる中間層部(B)とが、表層部(A)の間に中間層部(B)が存在するように積層一体化された積層構造体からなり、かつ、その厚みが0.1~0.3mmであることを特徴とする電池用セパレータ、特に、フラジール型通気度試験機で測定される通気度が $10\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上であることを特徴とする電池用セパレータに係るものである。

【0011】以下、本発明の電池用セパレータについて詳細に説明する。

【0012】本発明のセパレータは、m-アラミド長繊維不織シートからなる表層部(A)で、m-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物、好ましくは湿式で混合抄造した紙状シートからなる中間層部

(B)を挟み込むよう、すなわち各層が(A)/(B)/(A)の順に配置するように積層し、熱圧加工して一体化したサンドイッチ状の不織布積層構造体で構成される。

【0013】ここで表層部(A)を構成するm-アラミド長繊維不織シートとしては、m-アラミドの連続長繊維からなるспанレースが好適である。なお、本発明という「m-アラミド」とは、ポリm-フェニレンイソフタルアミド又はm-フェニレンイソフタルアミドを主たる繰返し単位とするコポリアミドを総称する。また、長繊維とは、実質的に連続している繊維又は繊維長が比較的大きい(例えば10cm以上の)切断繊維を総称する。また「спанレース」とは高压のウォータージェットを用いて長繊維を互いに絡み合わせて薄い不織布状としたもので、実質的に接着剤を含まないものである。

【0014】本発明では、かかるспанレースの他に、トウ開繊法による長繊維不織布シートやその他の長繊維不織シートも使用可能である。

【0015】表層部(A)を構成する不織シートとしては、熱圧加工前の厚さが0.1~0.3mm、目付が $1\sim 100\text{g}/\text{m}^2$ 程度のものが好ましく用いられる。

【0016】一方、中間層(B)を構成する紙状シートは、m-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合物からなるものである。ここで「フィブリッド」とは、例えば特公昭35-11851号公報、特公昭37-5732号公報等に記載の方法によりm-アラミドの溶液を攪拌しつつある水性凝固浴中に供給して沈殿させて得られる抄造可能な合成パルプ粒子のことである。

また、m-アラミド短繊維としては、延伸熱処理したm-アラミド繊維を繊維長3~10mm程度にカットしたものが用いられる。短繊維の太さは繊度にして1~10deのものが好ましい。また、該短繊維の断面形状は通常の円形でもよいが、扁平でもよい。

【0017】中間層(B)におけるm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合比率は、フィブリッド/短繊維の重量比にして5/95~40/60が好ましい。

【0018】また、中間層(B)におけるm-アラミドフィブリッドの坪量は $1.0\sim 5.0\text{g}/\text{m}^2$ 、m-アラミド短繊維の坪量は $5.0\sim 30\text{g}/\text{m}^2$ が適当である。

【0019】本発明の電池用セパレータは、上述の如き表層部(A)と中間層部(B)とを、(A)/(B)/(A)の如く積層し、熱圧加工することにより、すなわち接着剤を用いることなく、接合一体化し、全体の厚みを0.1~0.3mmに調整したものである。

【0020】この電池用セパレータは、フラジール型通気度試験機により測定される通気度が $10\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ より大であり、きわめて良好な通気性を有する。

【0021】ここで、通気性の測定は、フラジール型通気度試験機を用い、試験片の表面差圧 $12.7\text{mmHg}$ における空気の単位面積当たり、単位時間当たりの通気量で表示される。

【0022】本発明の目的とするアルカリ電池、特にニッケル・カドミウム電池用として好適な電池用セパレータは、厚みが0.1~0.3mmであることが必要とされ、同時に通気度が $10\text{ml}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 以上であることが望まれており、かつ電池の組立に耐え得る十分な強度をそなえることが要求されるが、従来はこのような要求を全て満足し、しかも耐熱酸化性の良好な電池用セパレータは存在しなかった。しかるに、本発明では、上記(A)/(B)/(A)のサンドイッチ構造体とすることによって、初めて、厚み、通気性及び強度を同時に満足する耐熱酸化性の電池用セパレータが実現した。

【0023】次に、上述の如き電池用セパレータの製造法について詳細に説明する。

【0024】本発明の製造方法によれば、спанレース等のm-アラミド長繊維不織シートを抄紙機の抄造用金網の上に設置し、その上に、m-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維とを水中に分散させた希薄スラリーを供給して、長繊維不織シートの表面に坪量約 $1\sim 35\text{g}/\text{m}^2$ の紙状シートを形成し、更にその上をm-アラミド長繊維シートで覆って、サンドイッチ構造の湿紙を形成せしめ、これを乾燥して水分を除去した後、カレンダーロールによって、熱圧加工することにより各層を一体に接合すると共に全体の厚みを0.1~0.3mmに調整する。

【0025】この場合、長繊維不織シート上に供給する水性スラリーにおけるm-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維の配合比は9/95~40/60(重量比)が好適であり、スラリー中のm-アラミドフィブリッド濃度は0.01~0.1(重量)%が好ましい。

【0026】上述の例は、m-アラミド長繊維不織シートの上に、m-アラミドフィブリッド及びm-アラミド短繊維を含む水性スラリーを供給して紙状シートを抄造する方法であるが、湿式抄造する代りに、上記の水性スラリーを長繊維不織シートの上にスプレーして、m-アラミドフィブリッドとm-アラミド短繊維との混合層を形成するようにしてもよい。

【0027】熱圧加工は、積層体を一對又は複数対のカレンダーロール間に通して行うが、その条件は、ロールの表面温度を200~320℃、線圧を50~400kg/cmとするのが適当である。この際、必要に応じて、熱圧加工前に積層体に可塑剤(例えば、アミド系溶媒あるいはその水溶液)を散布、噴霧等により付与することもできる。熱圧加工の条件が上記の範囲を外れるとセパレータの強度と通気性とを両立させることが困難となる。

【0028】

【発明の効果】以上のような本発明によれば、通気度がフラジール型通気度試験機で10ml/cm<sup>2</sup>・secより大で、きわめて良好であり、かつ、すぐれた耐熱酸化性、保液性並びに機械的特性を兼ね備えた電池用セパレータが提供される。

【0029】したがって、この電池用セパレータは、アルカリ電池、特に急速充電用ニッケル・カドミウム電池等の電池セパレータとして特に有用である。

【0030】

【実施例】以下、実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明は、これにより何ら制限を受けるものではない。

【0031】なお、強度の測定は、幅15mm、チャック間隔50mm、引張速度50mm/minで実施した。

【0032】

【実施例1】界面重合法で得た固有粘度1.35のポリ-m-フェニレンイソフタルアミドを特公昭52-15162号公報に記載の沈殿装置を用いてフィブリッドを製造し、フィブリッドの濾水度をカナディアン濾水度で200mlに調整した。このフィブリッドは特開昭63-35877号公報に記載の方法に準じて処理した。

【0033】一方、同じポリマーを用い特公昭48-17551号公報に記載の方法に準じて2.0deのポリ-m-フェニレンイソフタルアミド繊維を製造した。この繊維の強度は5.1g/de、破断伸度は18%であった。この繊維を長さ6mmの短繊維に切断して使用した。

【0034】一方、同じポリマーから製造したポリ-m-フェニレンイソフタルアミド長繊維からなるスパンレース(目付27g/m<sup>2</sup>、厚み0.173mm、通気性350ml/m<sup>2</sup>のもの)を準備した。

【0035】上記のフィブリッドと短繊維とを重量比1/15の割合で混合し、水中に濃度0.03(重量)%で分散させてスラリーとし、あらかじめ上記スパンレースを底部にセットしたタッピー型抄紙機を用いて250mm×250mmの大きさの湿紙とした。さらにこの湿紙上に同種のスパンレースを重ね合せ、搾水し、十分に乾燥した。次いで、これをカレンダーロールにより温度300℃、線圧200kg/cmで熱圧加工し、三層構造からなる積層体を得た。

【0036】得られた積層体の坪量は79g/m<sup>2</sup>、厚みは0.18mm、通気度は40ml/cm<sup>2</sup>・secであり、強力は7kgf/15mm、強度は2kgf/mm<sup>2</sup>であった。

【0037】この積層体は、アルカリ電池のセパレータとして有用なものであった。

【0038】

【実施例2】実施例1と同じフィブリッドと短繊維とを用い、フィブリッド/短繊維の重量比を1/15にして、実施例1と同様な方法でスパンレース上に抄造し、250mm×250mmの大きさの湿紙を得た。この湿紙上にさらにスパンレースを重ね合せ、搾水、十分に乾燥した。次いで、これに可塑剤としてのN-メチル-2-ピロリドン水溶液(以下NMP溶液と略す)を噴霧したのち、カレンダーロールにより300℃、線圧100kg/cmで熱圧加工し、三層構造からなる積層体を得た。

【0039】得られた積層体の坪量は77g/m<sup>2</sup>、厚みは0.17mm、通気性は15ml/cm<sup>2</sup>・secであり、強力は10kgf/15mm、強度は4kgf/mm<sup>2</sup>であった。

【0040】この積層体は、アルカリ電池のセパレータとして有用なものであった。

【0041】

【比較例1】実施例1と同じフィブリッドと短繊維とを用い、スパンレースを用いずに、フィブリッド/短繊維の重量比を1/15にして、抄造し250mm×250mmの大きさの湿紙を得た。この湿紙を、搾水、十分に乾燥し、次いで、カレンダーロールにより300℃、線圧200kg/cmで熱圧加工したが、強度がいちじるしく低く、電池用セパレータとしては不適当なものしか得られなかった。

【0042】

【比較例2】実施例1と同じフィブリッドのみを用い、実施例1と同じ量のフィブリッドを計り、実施例1と同様にしてフィブリッドをスパンレース上に抄造して湿紙を得た。これを十分に乾燥させ、実施例1と同様の熱圧

加工を行ない積層体を得た。このものは通気性が  $1 \text{ m l} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec}$  以下と低く、電池用セパレータとして は不適當であった。